

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 531 071

(21) N° d'enregistrement national :

82 13157

(51) Int Cl³ : C 06 D 3/00; C 21 D 21/00.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28 juillet 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 3 février 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : ETAT FRANÇAIS représenté par le DE-
LEGUE GENERAL POUR L'ARMEMENT. — FR.

(72) Inventeur(s) : Georges Sedat.

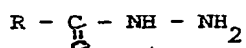
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Bureau des brevets et inventions
(SAG 3) de la Délégation Générale pour l'Armement.

(54) Composition pyrotechnique fumigène coulable et procédé de préparation.

(57) L'invention concerne une composition pyrotechnique fumi-
gène du type comprenant un couple oxydo-réducteur, un liant,
un colorant organique sublimable.

Elle renferme de plus un additif constitué par le carbazate
de formule générale :



dans laquelle R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié
comprenant 1 à 5 atomes de carbone.

La composition peut comprendre : 10 à 25 % de chlorate
de potassium ou de sodium, 10 à 30 % de nitrate de guani-
dine, 10 à 35 % de résine synthétique époxyaliphatique, 1 à
15 % de plastifiant organique, 0 à 3 % de durcisseur, 25 à
30 % d'un colorant organique sublimable, 0 à 5 % d'au moins
un oxyde métallique et du carbazate selon 2 à 15 % en masse
calculé sur la masse totale de la composition.

Application à la réalisation d'artifices fumigènes.

FR 2 531 071 - A1

COMPOSITION PYROTECHNIQUE FUMIGENE COULABLE ET PROCEDE DE PREPARATION.

Le secteur technique de la présente invention est celui des compositions pyrotechniques fumigènes.

Une composition fumigène comporte classiquement les constituants suivants :

- 5 - un colorant organique sublimable qui par son changement d'état engendre une fumée colorée,
- un système oxydant,
- un système réducteur servant de liant entre l'oxydant, le colorant et les catalyseurs éventuels, qui lors de sa combustion contrôle la vitesse de la
- 10 réaction,
- des additifs tels que durcisseurs et plastifiants du liant, agent mouillant pour favoriser le malaxage, agent de refroidissement, agent stabilisateur etc..

Ces constituants sont en général malaxés ensemble, la pâte ainsi obtenue est ensuite coulée dans un pot permettant après durcissement le stockage et

15 la manipulation ultérieure.

La production suffisante de fumée colorée est déterminée pour un colorant donné par la nature du liant, de l'oxydant et des additifs; le choix de ceux-ci conditionnent les paramètres suivants :

- la température minimale à laquelle le système oxydant est opérant,
- 20 - la température maximale à laquelle résiste le liant,
- la température maximale à laquelle résiste le colorant,
- la réaction éventuelle entre le colorant et le liant susceptible d'inhiber sa polymérisation.

De nombreuses compositions pyrotechniques fumigènes ont été proposées et

25 les recherches entreprises visent surtout à améliorer la durée d'émission de fumée. L'amélioration la plus récente a été apportée par le brevet français 2 384 732 dans lequel on décrit une composition fumigène coulable comprenant notamment une résine synthétique combustible à basse température par réaction avec un couple oxydant constitué par l'association du chlorate de potassium

30 ou de sodium et de nitrate de guanidine. Ainsi, on a remarqué que la température de combustion ou de décomposition de cette composition fumigène coulable était comprise entre environ 190 à 300°C. De cette manière, on obtient à cette température une sublimation rapide du colorant organique utilisé, ce qui permet sa conservation dans sa plus grande partie. On peut donc utiliser les

35 colorants organiques couramment fabriqués dans le commerce en évitant leur occlusion par les résidus résultant de la combustion de la composition. Pour plus de précision, on pourra se reporter au texte de ce brevet.

L'invention vise l'amélioration des performances des compositions pyrotechniques fumigènes en mettant à la disposition de l'homme de l'art un nouveau composé favorisant la durée d'émission de fumées colorées dans les

40

compositions pyrotechniques.

L'invention a donc pour objet une composition pyrotechnique fumigène du type comprenant un couple oxydant-réducteur, un liant, un colorant organique sublimable, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un additif constitué
5 par un carbazate de formule générale $R - O - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{NH}_2$ dans laquelle R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 5 atomes de carbone.

Avantageusement, on peut utiliser le carbazate de méthyle, d'éthyle ou de propyle.

10 Une application de cette composition à la réalisation d'une composition pyrotechnique fumigène coulable peut comprendre 10 à 25% de chlorate de potassium ou de sodium, 10 à 30% de nitrate de guanidine, 10 à 35% de résine synthétique époxyaliphatique, 1 à 15% de plastifiant organique, 0 à 3% de durcisseur, 25 à 50% d'un colorant organique sublimable, 0 à 5% d'au moins
15 un oxyde métallique.

Avantageusement, cette composition peut comporter 2 à 15% en masse de carbazate calculé sur la masse totale de la composition.

Préférentiellement, on peut réaliser les compositions suivantes :

- 21% en masse de chlorate de potassium ou de sodium, 17% en masse de nitrate
20 de guanidine, 16% en masse de résine constituée par la condensation de l'époxypropanol et du propanetriol, 35% en masse de colorant jaune organol, 5% en masse d'éthane-diol, 3% en masse de carbazate de méthyle, 2% en masse d'un durcisseur aminé.
- 14% en masse de chlorate de potassium ou de sodium, 24% en masse de nitrate
25 de guanidine, 38% en masse de colorant constitué par la méthylaminoanthraquinone, 15% en masse de résine constituée par la condensation d'époxypropanol et du propane-triol, 4% en masse de propane-triol, 5% en masse de carbazate de méthyle.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition pyrotechnique fumigène renfermant le carbazate caractérisé en ce qu'on
30 dissout le carbazate dans un plastifiant renfermant éventuellement un durcisseur puis on y ajoute la résine synthétique constituée par exemple par une résine époxyaliphatique, les autres constituants (oxydants, colorants et additifs) étant introduits de façon classique, la pâte obtenue par malaxage
35 étant ensuite coulée dans des pots et soumise à une température comprise entre 30 et 60°C environ pendant 10 à 12 heures.

L'utilisation du carbazate d'alkyle procure de nombreux avantages et parmi ceux-ci on peut indiquer :

- il joue le rôle d'un refroidisseur de la composition fumigène car c'est un
40 générateur de gaz qui par décomposition génère un dégagement de gaz (gaz carbonique et azote en particulier) ce qui favorise la protection thermique

du colorant organique et sa sublimation;

- il contribue à une moindre formation de résidus par suite de sa haute teneur en éléments réactifs tels que l'azote et l'oxygène;

- il facilite la dégradabilité thermique et oxydante du liant synthétique;

5 - il augmente la facilité de sublimation du colorant de la composition fumigène

D'autres avantages de l'invention seront mieux compris à la lumière du complément de description qui va suivre de modes de réalisation particuliers donnés à titre d'exemples.

Pour réaliser les compositions fumigènes selon l'invention, on peut utiliser le système oxydant, le liant, les colorants, les durcisseurs et plastifiants et les divers additifs décrits dans le brevet français précité. En effet, lorsqu'on choisit un couple oxydant constitué par l'association du chlorate de potassium ou de sodium et du nitrate de guanidine pour réagir avec un liant du type époxyaliphatique la température de combustion de la composition fumigène est comprise entre 190° et 300°C ce qui préserve la dégradation thermique du colorant. Or, la température de combustion lorsqu'on utilise le chlorate seul est d'au moins 400°C ce qui provoquerait la destruction pratiquement totale du colorant; par contre en combinaison avec le nitrate de guanidine cette température est comprise entre 190 et 300°C. Le nitrate de guanidine catalyse donc la décomposition du chlorate.

Un liant du type époxyaliphatique à bas poids moléculaire convient très bien car sa température de combustion est comprise entre 180 et 300°C environ. Celui commercialisé en France sous la marque "glycidil éther 100" est de mise en oeuvre facile. Ce liant est obtenu par condensation ou polymérisation de l'époxypropanol avec le propane-triol. Une autre gamme de liant peut être obtenue par la polymérisation de l'éther diglycidique du butane-diol-1, 4, qui peut être plastifié par un agent organique connu du type propane-diol ajouté avant polymérisation.

Concernant le colorant organique, il suffit qu'il soit sublimable à une température où sa vitesse de décomposition reste faible. Autrement dit, l'écart entre la température de sublimation et de décomposition doit être le plus grand possible. On peut citer les colorants "organols" jaune, rouge, orangé, vert, commercialisés par la société Pêchiney Ugine Kullman. La température de sublimation de ces colorants est comprise entre environ 190 et 300°C.

Pour préparer le liant, on s'y prend de la manière suivante ou de façon équivalente : on dissout vers 60°C le carbazate qui se présente sous la forme d'un solide cristallisé dans un plastifiant liquide (tel l'éthane-diol ou le propane-diol) renfermant éventuellement un durcisseur (tel le diaminoéthanol). La solution obtenue est alors mélangée après refroidissement à la résine époxyaliphatique.

Pour préparer la composition fumigène, on s'y prend de la manière suivante : s'il s'agit d'une composition fumigène catalysée, le catalyseur est préparé à l'avance par mélange de différents oxydes métalliques pulvé-
rulents (Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO , NiO etc...) tamisés à une granulation inférieure
5 à $80 \cdot 10^{-6}$ m. Ce catalyseur est mélangé au chlorate dans un flacon puis on y
ajoute le nitrate de guanidine puis le colorant (procédé TURBULA). On ajoute
ensuite le mélange obtenu au liant tel que préparé précédemment renfermant
ou non le durcisseur et on malaxe quelques instants jusqu'à l'obtention d'une
pâte homogène.

10 Une variante consistera à introduire le chlorate (avec le catalyseur oxy-
de éventuellement) dans le liant tel que précédemment préparé contenant ou non
le durcisseur puis le nitrate de guanidine puis le colorant.

Les compositions ainsi préparées sont ensuite coulées dans des pots cy-
lindriques formant des "pains" d'environ 10 cm de haut et 7,5 cm de diamètre.
15 Elles sont initiées à leur partie supérieure par une composition d'allumage
classique (à base de silicium et d'oxyde de cuivre). Le diamètre de l'orifice
du conduit de fumée est préférentiellement de 1,5 cm.

Avec un durcisseur, le durcissement de la composition fumigène commence
à 30-35°C et est sensible après deux heures; il est terminé au bout de 10-12
20 heures. Par contre sans durcisseur, le durcissement se réalise à une température
de 60°C et ce, pendant au moins 12 heures.

EXEMPLE 1

1) composition pour fumée jaune.

On réalise 0,5 kg de composition fumigène renfermant les constituants selon
25 les pourcentages en masse ci-après :

KClO_3	21%
nitrate de guanidine	17%
colorant jaune "organol"	36%
Glycidil éther 100	16%
30 Plastifiant (éthane-diol)	5%
Durcisseur (éthanolamine)	2%
Carbazate de méthyle	3%

2) Expérimentation :

Après confection d'un pot fumigène et durcissement à 35°C, on a obtenu
35 après inflammation un bon débit régulier d'une fumée jaune d'excellente cou-
leur pendant 8 minutes. A titre comparatif, une composition fumigène analogue
contenant en masse 21% de KClO_3 , 18% de nitrate de guanidine, 34% de colorant
jaune organol, 16,5% de glycidil éther 100, 6,5% d'éthane-diol et 4% d'éthano-
lamine assure une émission de fumée jaune pendant 3 minutes. On voit donc que
40 cette composition fumigène selon l'invention est très performante.

EXEMPLE 2

1) Composition pour fumée rouge.

On réalise 0,5kg de composition fumigène renfermant les constituants selon les pourcentages en masse ci-après :

	KClO ₃	14%
5	Nitrate de guanidine	24%
	Colorant rouge organol (méthylaminoanthraquinone)	38%
	Glycidil éther 100	15%
	Plastifiant (propane-diol)	4%
10	Carbazate de méthyle	5%

2) Expérimentation.

Après confection d'un pot fumigène et durcissement à 60°C, on a obtenu après inflammation un bon débit régulier d'une fumée rouge pendant 5 minutes.

A titre comparatif, la même composition réalisée sans carbazate engendre
15 une fumée rouge pendant 2 minutes.

De plus, avec les deux compositions précédentes, la masse de résidu carboné est de l'ordre de 1% de la masse de départ, alors que les mêmes compositions réalisées sans carbazate produisent un résidu carboné de l'ordre de 3 à 8% en masse.

20 EXEMPLE 3

1) Composition pour fumée jaune de longue durée.

On réalise 1,965 kg de composition fumigène renfermant les constituants selon les pourcentages en masse suivants :

	KClO ₃	19%
25	Nitrate de guanidine	17%
	Colorant jaune (marque SUDAN vendu par la société BASF)	35%
	Glycidil éther 100 (liant)	17,4%
	Plastifiant (glycérine)	5,8%
30	durcisseur (éthanolamine)	1,93%
	carbazate de méthyle	3,87%

2 EXPERIMENTATION

Après confection d'un pot cylindrique de 7,4 cm de diamètre et de 41 cm
35 de long et durcissement à 35°C, on a obtenu après inflammation un fort débit
d'une fumée jaune d'excellente couleur pendant 16 mn.

REVENDEICATIONS

- 1 - Composition pyrotechnique fumigène du type comprenant un couple oxydant-réducteur, un liant, un colorant organique sublimable, caractérisée en ce qu'elle comprend un additif constitué par un carbazate de formule générale $R - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH - NH_2$ dans laquelle R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 5 atomes de carbone.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif est constitué par le carbazate de méthyle, d'éthyle ou de propyle.
- 3 - Application d'une composition selon la revendication 1 ou 2 à la réalisation d'une composition pyrotechnique fumigène coulable comprenant en masse 10 à 25% de chlorate de potassium ou de sodium, 10 à 30% de nitrate de guanidine, 10 à 35% de résine synthétique époxyaliphatique, 1 à 15% de plastifiant organique, 0 à 3% de durcisseur, 25 à 50% d'un colorant organique sublimable, 0 à 5% d'au moins un oxyde métallique.
- 4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comporte 2 à 15% en masse de carbazate calculé sur la masse totale de la composition.
- 5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comporte 21% en masse de chlorate de potassium ou de sodium, 17% en masse de nitrate de guanidine, 16% en masse de résine constituée par la condensation de l'époxypropanol et du propane-triol, 35% en masse de colorant jaune organol, 5% en masse d'éthane-diols, 3% en masse de carbazate de méthyle, 2% en masse d'un durcisseur aminé.
- 6 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comporte 14% en masse de nitrate de potassium ou de sodium, 24% en masse de nitrate de guanidine, 38% en masse de colorant constitué par la méthylminoanthraquinone, 15% en masse de résine constituée par la condensation d'époxypropanol et du propane-triol, 4% en masse de propane-triol, 5% en masse de carbazate de méthyle.
- 7 - Procédé de préparation d'une composition pyrotechnique fumigène renfermant un composé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 caractérisé en ce qu'on dissout le carbazate dans un plastifiant renfermant éventuellement un durcisseur puis on y ajoute la résine synthétique constituée par exemple par une résine époxyaliphatique, les autres constituants (oxydants, colorants et additifs) étant introduits de façon classique, la pâte obtenue par malaxage étant ensuite coulée dans des pots et soumise à une température comprise entre 30 et 60°C environ pendant 10 à 12 heures.